

PCT/KR 2004/001380

RO/KR 10. 06. 2004

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 :
Application Number

10-2003-0037634

출원년월일 :
Date of Application

2003년 06월 11일
JUN 11, 2003

출원인 :
Applicant(s)

재단법인 포항산업과학연구원
Research Institute of Industrial Science & Tec

PRIORITY

DOCUMENT

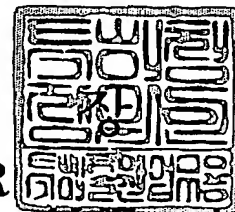
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 06 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.11
【발명의 명칭】	다공질 실리카 구의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Fabrication method of porous silica sphere
【출원인】	
【명칭】	재단법인 포항산업과학연구원
【출원인코드】	3-1999-900187-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-042016-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김선욱
【성명의 영문표기】	KIM,SUN UK
【주민등록번호】	530304-1012015
【우편번호】	790-751
【주소】	경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9동 101호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황순철
【성명의 영문표기】	HWANG,SOON CHEOL
【주민등록번호】	690318-1037810
【우편번호】	790-390
【주소】	경상북도 포항시 남구 지곡동 그린빌라 340동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전명철
【성명의 영문표기】	CHUN,MYONG CHEUL
【주민등록번호】	630922-1047713

【우편번호】 790-751
【주소】 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 7동 602호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 3 면 3,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 9 항 397,000 원
【합계】 429,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 다공질 실리카 구를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상용의 실리카 겔을 분당 90도 이하의 승온 속도로 1050도 내지 1200도까지 승온하고 일정 시간 열처리하여 다공질의 실리카 구를 제조한다.

본 발명은 식품의 보관 및 습도 조절 및 다양한 목적으로 판매되고 있는 상용의 실리카 겔을 다공질 실리카 구를 제조하기 위한 원료로 사용하여 저렴한 비용으로 균질한 기공 구조와 크기를 가지는 다공질 실리카 구를 제조할 수 있다.

【대표도】

도 4b

【색인어】

실리카 겔, 다공질 실리카, 경량 실리카, 실리카 구

【명세서】

【발명의 명칭】

다공질 실리카 구의 제조방법{Fabrication method of porous silica sphere}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 비교예 1에서의 실리콘 알콕사이드로 제조된 실리카 겔의 사진;

도 1b는 비교예 1에 따라 제조된 다공질 실리카의 사진;

도 2a 는 실시예에서 다공질 실리카 구의 제조 원료로 사용된 1급(5mesh)의 실리카 겔 사진;

도 2b는 실시예에서 다공질 실리카 구의 제조 원료로 사용된 4급(12-20mesh)의 실리카 겔 사진;

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 다공질 실리카 구의 단면사진;

도 4a는 실시예 5에서 1급 실리카 겔을 열처리하여 제조한 다공질 실리카 구의 사진;

도 4b는 실시예 5에서 4급 실리카 겔을 열처리하여 제조한 다공질 실리카 구의 사진; 및

도 5는 실시예 9에서 1급 실리카 겔을 열처리하여 제조한 다공질 실리카 구의 단면사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<9> [산업상 이용분야]

<10> 본 발명은 내열성의 경량단열재, 내화재의 재료로 사용될 수 있는 다공질 실리카 구를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내열성과 단열성이 요구되는 곳에 사용될 수

있는 구형의 다공질 실리카를 제조함에 있어 값이 저렴한 재료를 이용하여 균질한 기공구조와 크기를 가지는 다공질 실리카 구를 제조하는 방법에 관한 것이다.

1> [종래 기술]

2> 내열이 필요한 곳의 단열을 위해서 사용되는 종래의 단열재로는 보통 3 마이크론 내외의 직경을 갖는 유리섬유 또는 단열을 하고자 하는 부분의 온도가 높을 경우에는 암면 또는 세라믹 섬유를 이용하여 만들어진 펠트(felt) 또는 판상의 보드(board)를 이용한다.

3> 유리섬유 또는 세라믹 섬유는 섬유의 형상 때문에 섬유사이 사이에 많은 빈 공간을 가지고 있게 되며 이 공간들이 열의 전달을 막아 단열 효과를 갖도록 해준다. 이와 같이 섬유 사이에 존재하는 빈 공간의 단열의 기능을 이용하여 섬유상의 재료를 단열의 재료로 사용하는 것의 이치는 보온의 목적으로 담요나 이불 같은 것을 차갑게 또는 뜨겁게 보온하는 역할에 사용하는 것과 같은 이치이다.

14> 일반적으로 3-400도 용의 단열재로는 유리섬유 펠트를 사용하고 있으며 고온에서는 고온용의 세라믹 화이버 펠트를 단열시키고자 하는 부분에 고정시켜 사용하거나 또는 일정한 형상을 유지해야 하는 경우는 상기의 세라믹 화이버 또는 암면 같은 섬유상의 내화물질에 결합제를 첨가하여 판상으로 만들어 사용한다. 이와 같은 단열재는 특성이 미흡하거나 제조원가가 고가인 이유로 활용이 제한되어 왔다.

15> 실리콘 에톡사이드를 직접 물과 반응시킨 후 pH를 조절하여 겔화시킨 후 건조하고 1100도에서 열처리하면 다공질의 실리카를 제조할 수 있음이 이미 오래 전에 보고되었다. 그러나 사용원료가 고가이며, 다공질 실리카 구를 제조하기 위하여 상기 겔을 구형의 일정한 크기로 제조하기가 어렵고, 성형한다 하더라도 겔을 건조하는 과정에서 쉽게 깨져버리거나 이를 방지

하기 위하여는 습도와 건조시간 등의 여러 변수를 조정하여야 하는 부가적인 경비가 요구되는 공정을 요구하므로 실용화가 불가능하였다(89회 미국 요업학회 ceramographic exhibit, W.M.Jones et al).

16> 그러나 최근 발포유리를 제조하기 위한 기술로서 물유리를 원료로 하여 산과 반응시키고 첨가제를 넣고 알카리를 제거하는 등, 이미 상용화되어 있는 기술과 유사한 방법으로 실리카 겔을 직접 제조하고 제조된 실리카 겔을 습윤 공기중에 노출시켜 적당량의 수분을 흡수하게 하는 등(공개번호 특2001-0106171), 이를 일정한 형상의 단열재로 제조하기 위하여 일정 형상을 하고 있는 내화 거푸집에 고른 두께로 투입하여 이들을 터널 킬른이나 서틀 킬른에서 980도 -1300도의 온도로 소성하여 성형체를 만드는 방법이 개발되었다.

17> 그러나 상기의 방법은 발포성 유리 성형체를 제조하기 위하여 통상의 방법이 아닌 별개의 공정을 필요로 하고 공정중의 첨가제 및 습기를 조절하여야 하는 불편한 점이 있으며 거푸집에 실리카 겔을 넣어 발포와 동시에 성형하는 방법은 성형체가 두꺼워지면 발포되는 다공질 실리카 자체가 단열재 역할을 하여 내부의 실리카겔에 열이 전달되는 것을 방해하여 성형체 내부에는 미발포되는 실리카겔이 잔존하고 성형체 전체의 밀도가 불균질하며 이에 따라 성형체의 형상도 부위에 따라 전체적으로 원하는 대로 만들어지지 않는 단점이 있다. 또한 이 방법은 실리카 다공질을 단지 성형체를 제조하기 위한 방법으로 다공질 실리카 구의 부정형과 정형으로의 광범위한 응용을 위하여는 일차로 다공질 실리카 구를 균질하게 제조하고 이들을 다른 내화 물질과 혼합하여 단열 충전재로 사용하거나 두께가 두껍더라도 성형하는데 제한이 없고 원하는 형상으로 용이하게 성형하여 고온에서 견뎌야 하는 내화거푸집을 사용하지 않고도 제조하는 방법을 실현하기 위하여 이의 원료로 사용되는 다공질 실리카 구를 제조할 수 있는 방법이 요구되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 18> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 저렴한 재료를 사용하여 간단한 방법으로 단열효과를 갖는 균질한 기공구조와 크기를 가지는 다공질 실리카 구를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성】

- 19> 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상용의 실리카를 90도/분 이하의 속도로 승온하여 1050 내지 1200도의 온도에서 열처리하여 다공질 실리카 구를 제조하는 방법을 제공한다.
- 20> 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- 21> 본 발명은 내열성을 가지며 조절된 크기를 갖는 경량의 다공질 실리카 구를 제조하기 위하여 별도의 원료 제조 공정이 필요 없이 상용화 되어 판매되는 흡습제용의 실리카 겔을 주원료로 하는 것을 특징으로 한다.
- 22> 상기의 상용화된 실리카 겔은 약 20 내지 70 angstrom의 기공을 가지며, 기공의 부피는 대략 0.3 내지 1.0 ml/g의 범위에 있다. 특히 이들의 겔 내부에는 보통 2% 이하의 수분을 포함하고 있다. 상기 실리카 겔은 약간의 불순물을 포함하고 있기는 하지만 99% 이상의 비교적 고순도의 실리카 성분이다.
- 23> 상용화된 실리카겔은 제조사마다 다소 차이는 있으나 일반적으로 몇 개의 크기 등급별로 판매되고 있다. 일례로 1급은 5mesh, 2급은 5-8mesh, 3급은 8-12 mesh, 4급은 12-20 mesh의 크기로 나뉘어 판매되고 있다.

- 24> 상용화되어 판매되는 실리카 겔은 이미 구형으로 제조되어 있으므로 목표하는 다공질 실리카 구가 만들어질 수 있는 크기의 실리카 겔을 선택하여 90도/분 이하의 속도로 승온하여 1050 내지 1200도의 온도에서 열처리하면 실리카 겔 내부에 기공이 잘 발달된 다공질 실리카 구를 용이하게 제조할 수 있다.
- 25> 본 발명에서 상용의 실리카 겔의 열처리를 위한 평균 승온속도는 90도/분 이하, 바람직하게는 5도/분 내지 90도/분, 보다 바람직하게는 5도/분 내지 80도/분, 보다 더 바람직하게는 10도/분 내지 80도/분, 가장 바람직하게는 10도/분 내지 70도/분이다. 열처리 온도의 범위는 1050도 내지 1200도이고, 바람직하게는 1100도 내지 1200도이고, 더욱 바람직하게는 1100도 내지 1150도이다.
- 26> 상용 실리카 겔의 열처리 온도와 평균 승온속도를 상기의 범위에서 적절하게 조절하여야 바람직한 특성을 가지는 다공질의 구형 실리카를 얻을 수 있다. 평균 승온속도가 90도/분을 초과하는 경우 실리카 겔의 미세 기공 내에 함유되어 있는 수분의 급격한 팽창으로 구형의 실리카 겔이 파괴되며 파괴된 작은 조각들은 충분한 기공을 형성하지 못하므로 승온속도의 조절이 구형의 다공질 실리카를 제조하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 여기서 평균 승온속도를 90도/분 이하로 낮출 경우 파괴되는 실리카 겔의 양이 점차 감소하며 통상적으로 80도/분 이하의 승온속도가 바람직하며, 10도/분 내지 70도/분 정도의 평균 승온속도가 가장 바람직하다.
- 27> 상기 열처리 온도가 1200도 이상으로 초과하게 되면 실리카 겔이 일단 열처리 과정에서 기공을 형성하지만 결국은 지나치게 높은 온도로 인하여 기공이 과잉으로 발포하여 실리카 내의 기공이 커져 다공질 실리카 구의 기계적 강도가 약해지거나 발포된 기공이 다시 소결 수축되어 밀도가 높아지고 단열성이 떨어지게 된다. 열처리 온도가 1050도 미만의 경우에는 온도가 낮

아 실리카 내부에 충분한 기공을 형성시키지 못하여 이때 만들어지는 다공질 실리카 구는 만족스러운 단일 특성을 갖지 못하게 된다.

28> 본 제조공정에서 제조되는 다공질 실리카 구는 각개의 구가 내부에는 다공질의 풍부한 기공을 형성하지만 외부로는 기공이 차단되어 있는 구조를 갖게 되어 그렇지 않은 다공질 실리카보다 우수한 단일성을 갖게 된다.

29> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상용의 실리카 겔을 400도 내지 900도의 온도에서 1차 열처리한 다음 1050 내지 1200도의 온도에 연속하여 투입하여 열처리하면 다공질 실리카 구를 제조할 수 있는데 1차 열처리 후 1050도 내지 1200의 온도에 투입할 때 1차 열처리에 의해 수분이 적당하게 제거되어 실리카 겔이 파괴되지 않으므로 승온 속도는 크게 문제되지 않는다.

30> 실리카 겔이 상온에서 400도 부근까지 급격히 수분을 방출하고 그 이후에는 서서히 900도 부근까지 수분을 방출하여 감량하게 되는데 온도가 상승함에 따라 내부의 수분이 기화됨에 따라 급격히 팽창하여 실리카 겔이 파괴되므로 이 온도 영역에서 1차 열처리하여 수분을 제거한 후에는 직접 1050도 내지 1200도의 온도에 직접 투입되어도 상용의 실리카 겔이 파괴되지 않고 기공이 잘 발달된 구형의 다공질 실리카를 제조할 수 있으므로 2회 열처리 단계를 이용하여 효율적으로 균질한 다공질 실리카 구를 제조할 수 있다.

31> 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 균질한 실리카 구를 제조하기 위하여 회전하는 튜브를 사용하여 열처리하여 다공질 실리카 구를 제조한다. 이 방법으로 제조되는 다공질 실리카 구는 균질한 다공질 구조를 가진다.

- 32> 다공질 실리카 구를 박스타입의 전기로에서 제조할 경우 일반적으로 승온 속도가 제한되어 있고 급가열이 가능한 전기로가 있다 하더라도 다음 원료를 투입하기 위하여 로체가 냉각되기를 기다려야 하므로 공정시간이 길어지고 생산용량이 제한된다. 또한 내화용기에 담겨져서 움직이지 않는 상태로 열처리되므로 외부의 실리카 겔은 비교적 열에 노출되어 기공이 잘 발달되는 반면 내부에 위치하게 되는 실리카 겔은 열을 덜 받게 되므로 기공의 형성이 동일한 온도와 시간동안 열처리된다 하더라도 불균질한 다공질 실리카 구가 형성되며 표면에 노출된 실리카 구들은 온도와 시간을 증가시킴에 따라 서로 붙는 경향이 발생하게 되므로 본 발명에서는 로터리 퍼니스(rotary furnace), 즉 회전하는 튜브 안을 실리카 겔이 통과하며 열처리되도록 하는 방식을 이용하여 균질한 기공구조를 갖는 다공질 실리카 구를 효율적으로 생산할 수 있도록 하였다.
- 33> 실리카 겔이 용기에 담겨져 열처리가 끝날 때까지 시작할 때의 위치 그대로 열처리되는 열처리 방법의 경우 상부와 하부의 받는 열량이 다르고 그로 인해 다공질 구조를 형성하는 정도가 다르며 용기 상부의 실리카 겔이 다공질을 형성하며 동시에 단열재 역할을 하여 내부의 실리카 겔 구조 또한 불균질하게 된다. 이 결과로 인하여 형성되는 다공질 실리카 구의 특성도 균일하지 못한 결과를 가져오게 된다. 그러나 회전로를 사용할 경우 실리카 겔이 열처리되는 동안 회전하는 튜브내에서 균일하게 열을 받아 균질한 구조를 갖는 다공질 실리카 구를 제조할 수 있다.
- 34> 본 발명의 바람직한 또다른 실시예에서는 2개 이상의 별도의 전기가열식 회전 튜브로를 사용한다. 실리카 겔을 1차 회전 튜브로에서 1차 열처리한 다음 2차 회전 튜브로에 연속 투입하여 일정한 온도에서 일정시간 열처리함으로써 다공질 실리카 구를 제조한다. 상기 1차 열처리의 온도는 400 내지 900도, 바람직하게는 600 내지 800도, 가장 바람직하게는 700도의 온도로

유지하고 실리카 겔이 이 로내에서 열처리 되는 시간은 튜브로의 회전속도를 조절함으로써 조절이 가능하다. 이때 로의 중심온도에 도달하는 시간은 열처리 시간의 절반에 해당하는 시간으로 볼 수 있으며 그 이후 나머지 절반의 시간은 유지되는 시간으로 볼 수 있다. 그러므로 1차 열처리시 승온속도는 열처리 시간의 절반동안에 열 처리온도로 승온되는 것으로 계산할 수 있으므로 700도에서 총 20분 열처리되었다면 $700\text{도}/(20/2)=70\text{도/분}$ 이 평균 승온속도이며 10분이 유지시간이라고 볼 수 있다.

- 35> 이때 회전 튜브로의 길이는 무관하며 길이가 긴 것은 회전 속도를 빨리하고 짧은 튜브일 경우에는 천천히 회전하여 통과되는 시간을 조절하면 된다.
- 36> 1차 열처리 온도의 평균 승온속도는 특별히 중요하지는 않으나, 5 내지 90도/분으로 조절하면 되며, 20 내지 40도/분으로 조절하는 것이 더 바람직하다. 2차 열처리 튜브로의 온도는 1050 내지 1200도, 바람직하게는 1100 내지 1150의 온도로 유지한다. 1차 열처리 시간은 20분 내지 60분, 바람직하게는 20 내지 40분이 바람직하며, 2차 열처리시간은 20분 내지 60분이 바람직하고, 20분 내지 40분 정도가 더 바람직하다. 이 범위에서 열처리하는 것이 실리카의 기공을 잘 발달시키고 파괴되는 실리카 겔이 가장 적으므로 효율적이고 바람직하다.
- 37> 본 발명의 바람직한 또다른 실시예에 따르면 상용의 실리카 겔을 투입한 1차 튜브로를 700도의 온도로 평균 35도/분 내지 70도/분으로 승온시키고 10 내지 20분간 유지하고 2차 열처리를 1100 내지 1150도의 2차 튜브로에서 20 분 내지 60분, 바람직하게는 20분 유지하도록 하여 바람직한 특성을 가지는 구형의 실리카를 제조할 수 있다.
- 38> 2차 열처리 로의 유지온도를 조절함으로써 실리카 겔이 과다하게 발포하거나 미발포되는 정도를 조정할 수 있다.

- 39> 상기한 바와 같이 2개의 회전 열처리로를 사용하는 대신에 온도 분포를 조절함으로써 한 개의 회전 튜브로에서도 동일한 효과를 얻을 수 있다.
- 40> 본 발명에 따라 제조된 다공질의 실리카 구는 구형으로서 내부에 직경 100마이크론 내외의 많은 작은 기공을 갖고 있으며 실리카 구 하나 하나는 내부에 스폰지와 같은 조직을 하고 있으며 실리카 구 개별적으로는 외부와 차단되어 폐기공을 형성하고 있다.
- 41> 실리카 겔을 열처리하여 얻어진 다공질 실리카 구의 겔보기 충전 밀도는 사용하는 실리카 겔의 크기에 따라 대략 0.18 내지 0.30 g/ml 정도이다. 큰 실리카 겔을 사용하면 동일한 양을 사용하여도 입자가 큰 겔은 중량대비 표면적이 적어지게 되고 작은 실리카를 사용하게 되면 형성되는 다공질보다 표면에 형성되는 유리질의 표피가 비교적 많아지므로 밀도가 높아지게 된다.
- 42> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- 43> 비교예 1
- 44> 실리콘 에톡사이드(silicon ethoxide) 100 ml에 증류수 250 ml를 첨가하여 교반하고 5N 염산을 2ml 첨가하여 계속 교반하였다. 30분 교반 후 여기에 1N 수산화 암모니움 15ml를 첨가하여 서서히 겔화되도록 하였다. 이 겔을 건조 오븐에 넣어 24시간 건조시켰다. 건조하여 나오는 실리카 겔 조각을 전기로내에서 5도/분의 속도로 1100도까지 승온하여 30분간 유지하였다.

- 5> 건조하여 제조된 실리카 겔은 균열이 생긴 겔의 형상으로서 도 1a에서 나타낸 바와 같이 유리조각 깨진 것과 같은 날카로운 표면을 갖고 있었다.
- 16> 이 알콕사이드 겔은 열처리 도중에 계속 균열되어 조각이 된 것이 발포되는 관계로 제조되는 다공질 실리카의 크기와 형상을 제어할 수가 없으며 또한 열처리하여 제조된 실리카는 도 1b에서 보여지는 바와 같이 많은 양이 비구형의 모양을 하고 있다.
- 47> 비교예 1에서 사용하는 실리카 겔은 불규칙한 형상과 크기를 갖고 있다. 이 원료를 사용하여 입자크기를 조절하고 구형으로 만들 수 있는 방법이 있다 하더라도 사용 원료가 상용의 실리카 겔과는 비교되지 못할 만큼의 고가이므로 경제적인 활용은 곤란하다.

48> 비교예 2

- 49> 실리콘 에톡사이드(silicon ethoxide) 100 ml에 증류수 250 ml를 첨가하여 교반하고 5N 염산을 2ml 첨가하여 계속 교반하였다. 30분 교반 후 여기에 1N 수산화 암모니움 15ml를 첨가하여 서서히 겔화 되도록 하였다. 이 겔을 건조 오븐에 넣어 24시간 건조시켰다. 건조하여 나오는 겔 조각을 전기로 내에서 5도/분의 속도로 1200도까지 승온하여 1시간 유지하였다.
- 50> 그 결과는 비교예 1과 유사하였으며 얻어진 다공질 실리카의 형상도 도 1b와 유사하였다. 도 1b에서 보여지는 바와 같이 비구형의 형상이 많이 포함되어 있는 것을 알 수 있다.

51> 비교예 3

- 52> 증류수의 양을 250 ml에서 100 ml로 감량한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 실리카를 제조하였다. 이렇게 얻어진 다공질 실리카는 비교예 1에서 얻어진 것과 유사하였다.

53> 비교예 4

4> 1급(5 mesh; 직경: 3-4mm) 및 4급(12-20mesh; 직경: 0.84-1.68mm)의 상용화된 실리카 겔을 로내에 넣고 5도/분씩 1000도까지 승온하여 1시간 유지하였다. 원료로 사용한 1급 실리카 겔과 4급 실리카 겔의 사진을 도 3a 및 도 3b에 도시하였다. 발포의 정도는 팽창되는 부피와 미세구조를 관찰하여 가늠하는데 이때의 실리카 겔은 발포(foaming)가 되지 않고 실리카 겔 내부에서만 발포가 시작되는 상태로서 외부적으로 부피가 거의 증가되지 않고 내부에서 기포가 형성되는 초기 상태인 것을 관찰할 수 있다.

55> 비교예 5

56> 상용의 실리카 겔을 평균 300도/분의 승온속도로 1100도까지 가열된 전기가열식의 회전 튜브로 내에 예열공정없이 직접 투입하여 열처리하였다. 이때 실리카 겔은 열충격으로 대부분이 파괴되어 파괴된 조각의 일부만 다공질이 형성되고 대부분은 기공이 형성되지 않은 상태이어서 너무 급격한 열처리는 적합하지 않다.

57> 실시예 1

58> 상용의 실리카 겔을 전기가열식의 회전튜브로에 넣고 회전하면서 5도/분의 평균 승온속도로 1100도까지 가열하여 1시간 열처리하였다. 발포되지 않은 실리카 겔이 없고 모두가 스폰지 모양의 기공구조를 갖는 다공질 실리카 구를 형성하였다. 이때 얻어진 다공질 실리카 구를 절단한 단면을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이 다공질 실리카 구의 기공구조가 균질하게 발달되었음을 확인할 수 있다.

<59> 실시예 2

30> 상용의 실리카 겔을 투입한 다음 10도/분의 평균 승온속도로 1150도까지 승온하고 1시간 유지하여 열처리한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 상용의 실리카 겔을 열처리하였다. 제조된 다공질 실리카 구는 실시예 1과 유사하였다.

31> 실시예 3

62> 10도/분의 평균 승온속도로 1050도까지 승온하고 1시간 유지하여 열처리한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 상용의 실리카 겔을 열처리하였다. 이때 약간의 미발포된 실리카 겔이 포함되어 있으나 대부분이 발포되어 다공질 실리카 구를 형성하여 실시예 1과 유사한 결과를 얻었다.

63> 실시예 4

64> 본 실시예에서는 2개의 별도의 전기가열식의 회전 튜브를 사용하여 상용의 실리카 겔을 열처리하였다.

65> 회전 튜브에서 40도/분의 속도로 10분 동안에 400도까지 승온하고 10분간 유지하여 총 20분 동안 1차 열처리하고 1100도로 유지되어있는 2차 튜브에 연속적으로 투입되도록 하고 투입 후 20분간 유지한 다음 배출되도록 하였다. 그 결과 실리카 겔은 약간의 미발포된 것과 파괴된 것을 포함하고 있으나 나머지는 발포되어 대부분이 다공질 실리카 구를 형성하였다.

66> 실시예 5

67> 상용의 실리카 겔을 1차 회전 튜브에서 10분 동안 70도/분의 속도로 700도까지 승온한 후 10분간 유지하여 총 20분 동안 1차 열처리하고 연속적으로 1100도의 튜브에 투입되도록 하여 20분간 열처리되도록 하였다. 그 결과 상용의 실리카 겔 대부분이 모두 충분히 발포되어 구형

의 다공질 실리카를 얻었다. 1급 실리카 겔로 제조된 구형의 실리카는 도 4a에 도시하였고, 4급 실리카 겔로 제조된 구형의 실리카는 도 4b에 도시하였다.

68> 실시예 6

69> 2차 튜브로에서 1100도로 60분간 열처리한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하여 구형의 다공질 실리카를 제조하였다. 그 결과는 실시예 5와 유사하였다.

70> 실시예 7

71> 1120도로 유지된 2차 튜브로에 상용의 실리카 겔을 연속 투입하여 20분간 열처리한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 열처리하였다. 그 결과는 실시예 5와 유사하게 다공질 실리카 구를 제조할 수 있었다.

72> 실시예 8

73> 1150도로 유지된 2차 튜브로에 연속 투입하여 20분간 유지한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 하여 다공질 실리카 구를 제조하였다. 그 결과는 실시예 5와 유사하였다.

74> 실시예 9

75> 1200도로 유지된 2차 튜브로에 연속하여 투입하여 20분간 유지한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 다공질 실리카 구를 제조하였다.

76> 그 결과 형성되는 다공질 실리카 구의 일부가 도 5에 보여진 바와 같이 기공의 크기가 도 3의 기공보다 크게 발포되었으나 대부분이 도 3과 유사한 형상과 크기의 기공을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 그러므로 1200도를 초과하여 열처리하는 것은 과잉으로 발포되는 실리카의 양을 증가시키므로 바람직하지 않다.

77> 실시예 10

78> 상용의 실리카 겔을 1차 회전 튜브로에서 35도/분의 속도로 20분동안 700도까지 승온하여 20분간 유지하여 총 40분간 열처리하고, 1100도의 회전 튜브로에 연속 투입하여 20분간 열처리하였다. 그 결과 제조된 구형의 다공질 실리카는 실시예 5와 유사하였다.

79> 실시예 11

80> 상용의 실리카 겔을 1차 회전 튜브로에서 90도/분의 속도로 10분동안 900도까지 승온후 10분간 유지하여 총 20분동안 1차 열처리 한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 열처리한 결과 일부 파괴되어 다공질의 형성이 미흡한 것이 포함되어있으나 대부분은 실시예 5와 같이 다공질 실리카 구를 형성하였다.

81> 실시예 12

82> 상용의 실리카 겔을 1차 회전 튜브로에서 40도/분의 속도로 20분동안 800도까지 승온하고 20분간 유지하여 열처리한 시간을 총 40분으로 한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 하였다. 1차 열처리시간을 변경한 결과 균열이 형성된 것이나 파괴된 실리카의 양이 실시예 11의 결과보다 현격히 감소되었으며 실시예 5의 결과와 유사하였다.

83> 실시예 13

84> 상용의 실리카 겔을 1차 회전 튜브로에서 35도/분의 속도로 20분 동안 700도까지 승온하고 20분간 유지하여 1차 열처리한 시간을 총 40분으로 한 후 직접 1100도로 유지되어있는 회전 튜브로에 투입하여 40분간 열처리되도록 하였다. 결과는 실시예 5와 유사하였다.

85> 이와 같이 실리콘 알콕사이드나 물유리를 사용하여 실리카 겔을 제조하고자 할 때 값비싼 원료를 사용하거나 겔화시키고 건조하는 과정에서 균열이 발생되고 또 일정한 형상으로 만들기 위하여 복잡하고 고가의 설비를 이용하거나 실리카의 다공질 형성을 위하여 다른 첨가제를 별

도로 사용하거나 수분을 적당히 흡수시켜야 하는 까다로운 공정을 걸치지 않고 이미 상용화되어있는 실리카 겔을 그대로 이용하여 적당한 온도에서 처리함으로써 다양하게 사용될 수 있는 다공질 실리카 구를 제조할 수 있다. 여기서 예비 열처리 과정을 거침으로서 짧은 시간에 다량의 다공질 실리카 구를 용이하게 생산할 수 있다.

【발명의 효과】

86> 상기한 바와 같이 본 발명에 따르면 고가의 원료를 사용하지 않고 또 다공질 실리카를 제조하기 위하여 별도의 공정을 거치지 않아도 현재 시판되고 있는 상용의 실리카 겔을 열처리함으로써 경량의 단열재료로 사용될 수 있는 다공질 실리카 구를 제조할 수 있다. 따라서, 고가의 원료를 사용하지 않고 별도의 복잡한 제조공정을 걸치지 않고 일정한 열처리 공정만을 함으로 경량의 단열효과가 있는 다공질 실리카 구를 저렴하게 생산할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

상용의 실리카 겔을 분당 90도 이하의 승온 속도로 1050 내지 1200도의 온도까지 승온하고 일정 시간을 유지시켜 열처리하는 공정을 포함하는 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 상용의 실리카 겔은 약 20 내지 70 angstrom의 기공을 가지며, 약 0.3 내지 1.1 ml/g의 기공의 부피를 가지는 원료를 사용하는 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 평균 승온속도는 5도/분 내지 90도/분인 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 평균 승온속도는 10도/분 내지 70도/분인 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 열처리는 회전식 튜브로를 이용하여 실시하는 것인 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 6】

상용의 실리카 겔을 400 내지 900도의 온도에서 1차 열처리하고 1050 내지 1200도의 온도로 2차 열처리하는 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 1차 열처리 시간을 20분 내지 60분으로 하고 2차 열처리로 시간을 20분 내지 60분으로 하는 다공질 실리카의 제조방법.

【청구항 8】

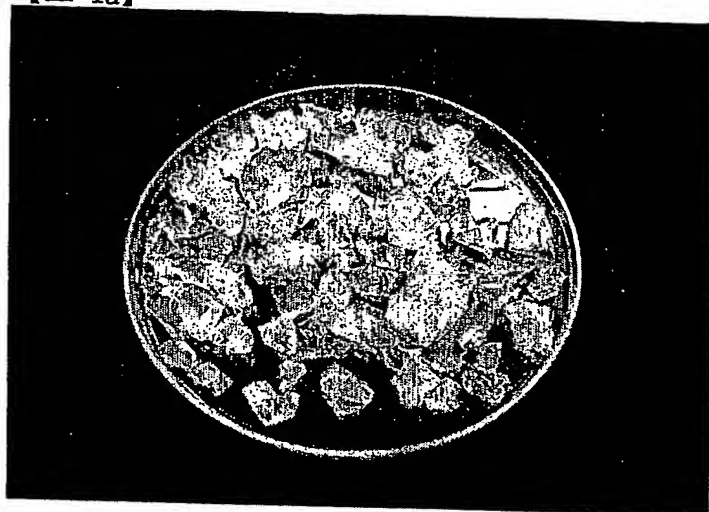
제6항에 있어서, 상기 열처리는 2개 이상의 회전식 튜브로를 이용하여 실시하는 것인 다공질 실리카 구의 제조방법.

【청구항 9】

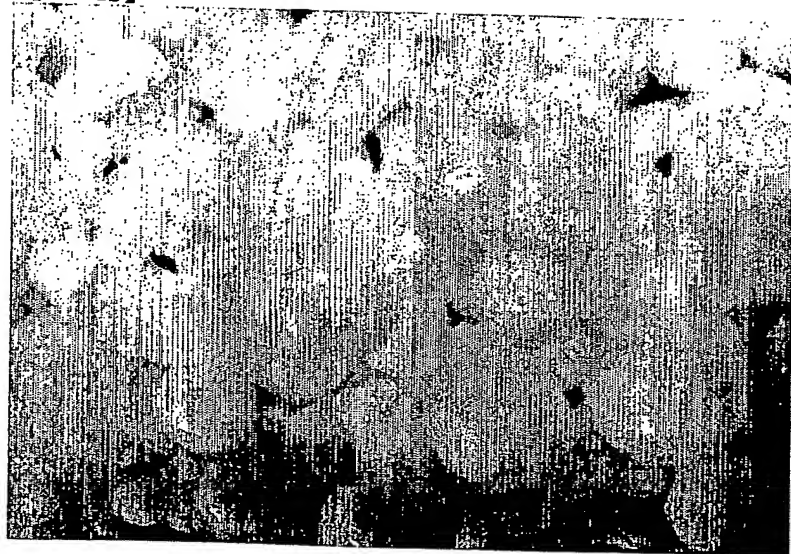
제6항에 있어서, 상기 상용의 실리카 겔을 1차 튜브로에 투입하고 700도의 온도로 평균 35도/분 내지 70도/분으로 승온시키고 10 내지 20분간 유지하고 1100 내지 1150도의 2차 튜브로에서 20분 내지 60분 유지하도록 하여 2차 열처리하는 공정을 포함하는 다공질 실리카 구의 제조방법.

【도면】

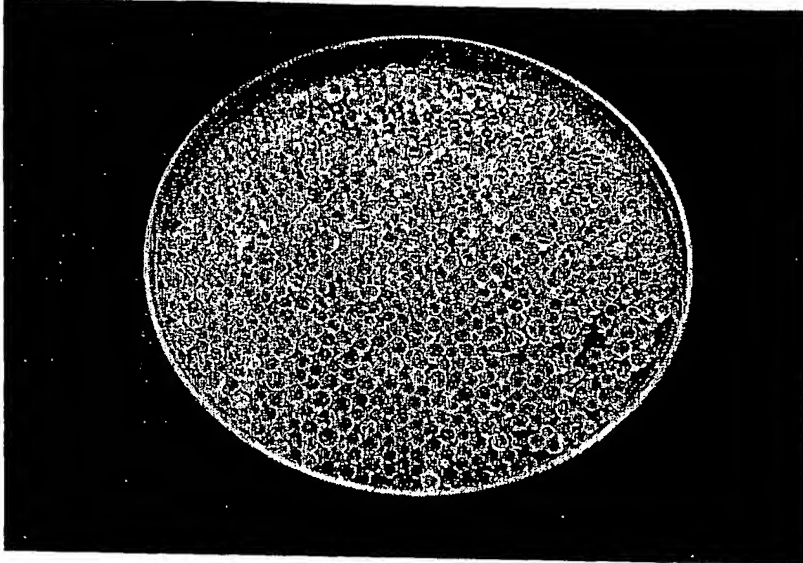
【도 1a】



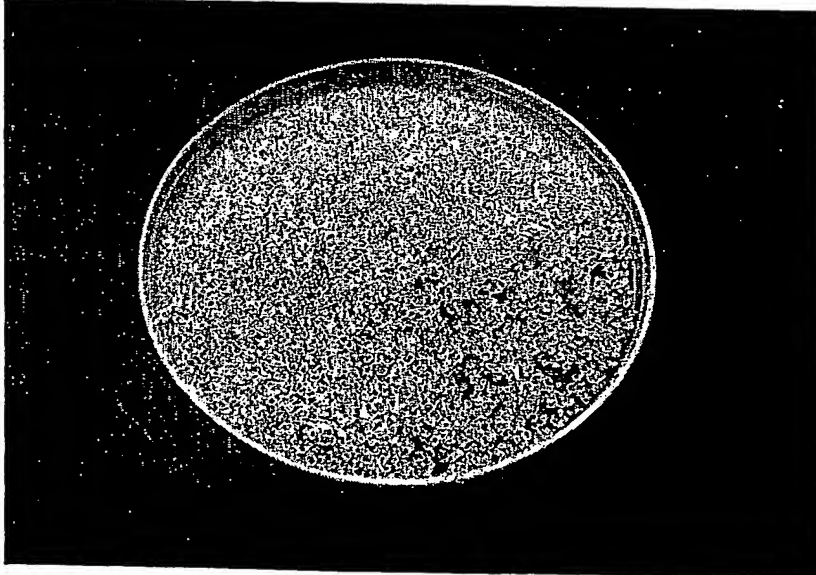
【도 1b】



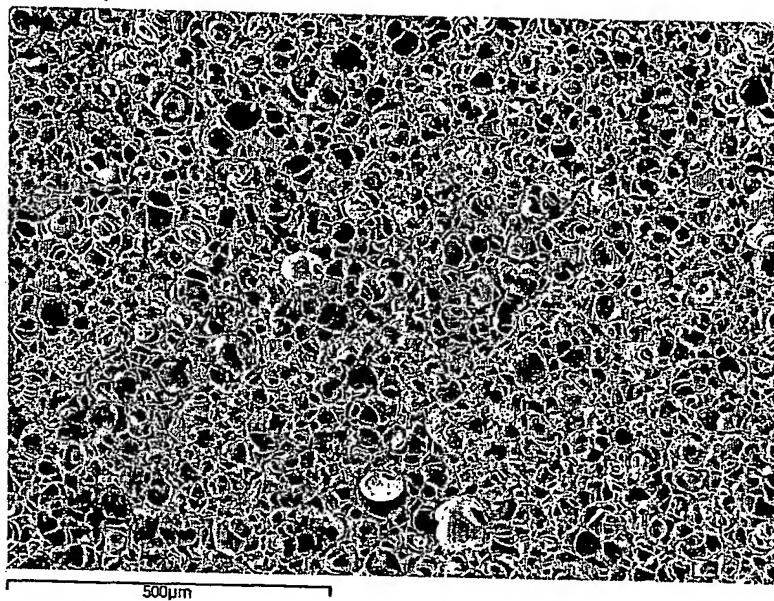
【도 2a】



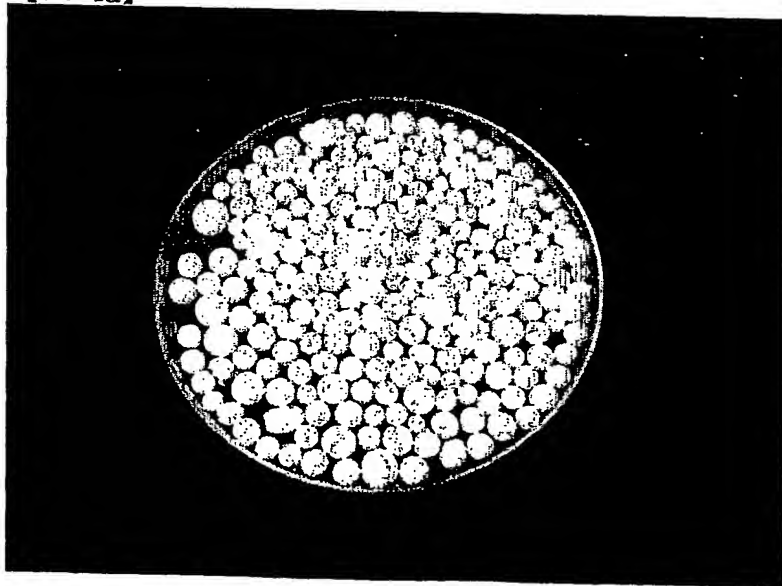
【도 2b】



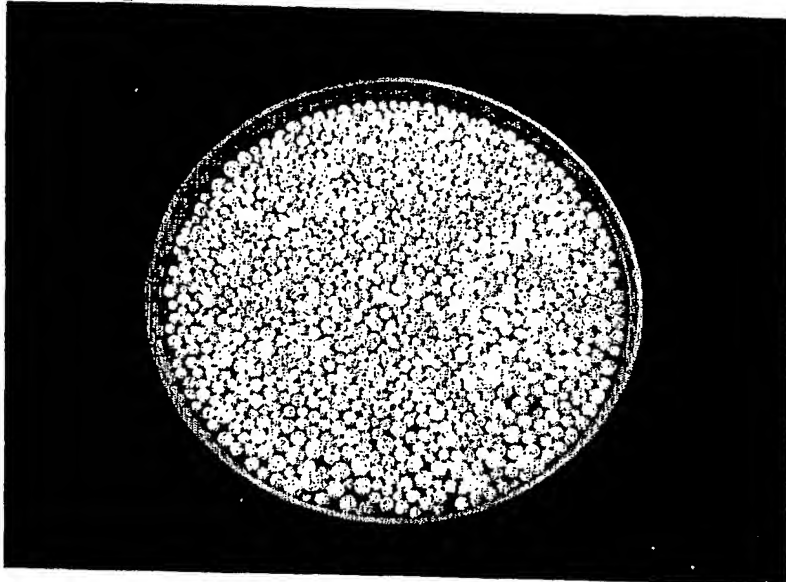
【도 3】



【도 4a】



【도 4b】



【도 5】

